

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217916

(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
B22F 1/00
B22F 1/02
C22C 33/02
C22C 38/00
H01F 41/02

(21)Application number : 2002-013211

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.2002

(72)Inventor : HASHIGUCHI YOSHIYO
OSAKO TOSHIYUKI

(54) HIGH HEAT RESISTANCE MAGNETIC POWDER, ITS MANUFACTURING METHOD AND BONDED MAGNET USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high heat resisting magnet powder having small deterioration of coercive force, even when the heat resistance of a bonded magnet can be improved and the bonded magnet is held at high temperature (200-300° C), and to provide its manufacturing method and the bonded magnet which uses the same.

SOLUTION: In the high heat resistance magnet powder, its manufacturing method and the bonded magnet using it, a copper coating (B1) of 1-10 nm for the average film thickness and an inorganic phosphate coating (B2) of 5-10 nm for the average film thickness are successively formed on the surface of the magnet powder (A), consisting of transition metals containing rare earth elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217916

(P2003-217916A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テ-マ-ト(参考)
H01F 1/08		H01F 1/08	A 4K018
B22F 1/00		B22F 1/00	Y 5E040
		1/02	E 5E062
C22C 33/02		C22C 33/02	J
38/00	303	38/00	303D
審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全8頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-13211(P2002-13211)

(22)出願日 平成14年1月22日(2002.1.22)

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 橋口 佳代

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 大迫 敏行

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(74)代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石

(57)【要約】

【課題】 ボンド磁石の耐熱性を向上でき、高温(200~300℃)中に保持した場合にも保磁力の劣化が少ない高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石の提供。

【解決手段】 希土類元素を含む遷移金属系磁石合金粉からなる磁石粉末(A)の表面上に、平均膜厚が1~10nmの銅被膜(B1)と、平均膜厚が5~100nmの無機リン酸塩被膜(B2)とを順次形成することを特徴とする高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石によって提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素を含む遷移金属系磁石合金粉からなる磁石粉末(A)の表面上に、平均膜厚が1~10nmの銅被膜(B1)と、平均膜厚が5~100nmの無機リン酸塩被膜(B2)とを順次形成することを特徴とする高耐熱性磁石粉末。

【請求項2】 磁石粉末(A)は、希土類-鉄-窒素系磁石合金の粉末であることを特徴とする請求項1に記載の高耐熱性磁石粉末。

【請求項3】 磁石粉末(A)は、平均粒径5μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の高耐熱性磁石粉末。

【請求項4】 平均粒径20μmを超える希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に、銅化合物を含む有機溶媒を加え、該粉末が平均粒径3μm以下になるまで粉碎しながら、その表面に銅被膜(B1)を形成させた後、引き続いて、この銅被覆された磁石粉末を含む溶液に、リン酸系化合物を添加し、攪拌ろ過、乾燥して、さらに無機リン酸塩被膜(B2)を形成させることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の高耐熱性磁石合金粉末の製造方法。

【請求項5】 上記銅化合物は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に対して、0.01~0.8mol/kg(粉末重量当たり)の割合で添加されることを特徴とする請求項4に記載の高耐熱性磁石粉末の製造方法。

【請求項6】 上記リン酸系化合物は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に対して、0.05~1mol/kg(粉末重量当たり)の割合で添加されることを特徴とする請求項4に記載の高耐熱性磁石粉末の製造方法。

【請求項7】 上記有機溶媒は、極性溶媒との混合物として用いられることを特徴とする請求項4に記載の高耐熱性磁石粉末の製造方法。

【請求項8】 請求項1~3のいずれかに記載の高耐熱性磁石粉末に、少なくとも樹脂バインダーを加えた組成物を、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法又は圧延成形法から選ばれるいずれかの成形法により成形したボン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石に関し、さらに詳しくは、ボンド磁石の耐熱性を向上でき、高温(200~300℃)中に保持した場合にも保磁力の劣化が少ない高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、フェライト磁石、アルニコ磁石、希土類磁石等が、一般家電製品、通信・音響機器、医療

機器、一般産業機器をはじめとする種々の製品にモーターなどとして組込まれ、使用されている。これら磁石は、主に焼結法で製造されるが、脆く、薄肉化しにくい。ため複雑形状への成形は困難であり、また焼結時に15~20%も収縮するため寸法精度を高められず、研磨等の後加工が必要で、用途面において大きな制約を受けている。

【0003】 これに対し、ボンド磁石(樹脂結合型磁石)は、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいは、エポキシ樹脂、ビス・マレイミドトリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などの熱硬化性樹脂をバインダーとし、これに磁石粉末を充填して容易に製造できるため、新しい用途展開が繰り返されている。しかし、その製造工程で激しい剪断を受けるため、磁石粉末に新生面が現れやすく、特に鉄元素を含む希土類磁石材料の場合、高温環境下、200℃以上の高温環境下での磁気特性の劣化が大きいとされている。

【0004】 希土類元素を含む遷移金属系の磁石合金粉末を、樹脂バインダーと混練してボンド磁石を製造する場合、磁石合金粉末を数μm程度に粉碎する必要がある。粉碎は不活性ガスまたは有機溶媒中で行うが、粉碎後の磁石合金粉末は極めて活性であり、大気に触れると急激に酸化が進み磁気特性を劣化させるので、微粉碎後に、僅かな酸素を不活性雰囲気を導入して徐酸化する方法が採られている。

【0005】 しかしながら、こうして得た磁石合金粉末からボンド磁石を作製すると、その保磁力は、粉末だけの場合より30%も劣化を起こす場合があった。これは、ボンド磁石の作製工程において、樹脂バインダーと磁石合金粉末との混練物を200~300℃で射出成形するので、粉末が高温雰囲気中に曝されるためであるが、粉末だけ加熱した場合でも同様な劣化を避けることはできない。

【0006】 一方、磁石合金粉末へのリン酸塩被膜が耐熱性を高めるとされ、特許第2602979号公報には、磁石合金粉末を有機溶媒中で粉碎した後、オルトリン酸を添加して表面にリン酸塩被膜を形成することで、耐熱性を高める技術が提案されている。

【0007】 このような処理で磁石合金粉末の耐熱性を改善できるが、200~230℃に加熱した後の保磁力低下率は、未処理の粉末と同程度であって満足できるものではなかった。一般に、230℃に加熱した粉末の保磁力は、20~30%も劣化すると言われている。

【0008】 この理由は、磁石合金粉末を粉碎した後、リン酸を添加すると、磁石合金粉末表面に耐酸化性のリン酸塩被膜が形成されるが、磁石粉末の凝集などにより、必ずしも粉末の全表面を完全に保護しうる被膜を形成できないためと考えられる。

【0009】 従って、従来の方法で得られたリン酸塩被

膜をもつ磁石粉末を用いてボンド磁石を成形すると、磁石粉末の凝集が解かれて、リン酸塩で被覆されていない金属面が露出したり、粉末の擦れ合いによって、磁石粉末の表面に形成されていた被膜が損傷を受ける可能性がある。

【0010】このようなボンド磁石は、実用上重要な高温環境下でリン酸塩被膜の欠陥部から容易に加熱の影響を受けてしまう。特に、サマリウム鉄窒素系合金磁石のような核発生型の保磁力発現機構を示す磁石合金粉末では、一部にこのような領域が生じると著しく保磁力が低下してしまうという問題があった。

【0011】加熱による保磁力の劣化機構は、詳細には分かってはいないが、不活性雰囲気あるいは真空中に存在する微量酸素により遷移金属が酸化したり、あるいはサマリウム鉄窒素系合金では窒素が揮発するためと考えられる。

【0012】近年、小型モーター、音響機器、OA機器向けのボンド磁石には、機器の小型化に伴って、磁気特性に優れ、かつ高い形状自由度のある磁石用組成物が強く要請されているが、従来のボンド磁石には、これら条件を共に満たすものはなく、耐熱性に優れた希土類元素を含む遷移金属系の磁石粉末、及びそれを用いたボンド磁石の出現が切望されていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を鑑み、ボンド磁石の耐熱性を向上でき、高温（200～300℃）中に保持した場合にも保磁力の劣化が少ない高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石を提供することにある。

【0014】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、希土類元素を含む遷移金属系の磁石合金粉末に、銅化合物を用いて銅被膜を形成すると、銅が窒素をほとんど固溶しないために、磁石合金粉末から窒素が揮発するのを抑制でき、その被膜上に無機リン酸塩被膜を設けることにより該合金粉末の酸化を抑制でき、このような銅被膜、無機リン酸塩被膜からなる二層被膜の効果によって高耐熱性をもつ磁石合金粉末が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明の第1の発明によれば、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金粉からなる磁石粉末

(A)の表面上に、平均膜厚が1～10nmの銅被膜(B1)と、平均膜厚が5～100nmの無機リン酸塩被膜(B2)とを順次形成することを特徴とする高耐熱性磁石粉末が提供される。

【0016】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、磁石粉末(A)は、希土類-鉄-窒素系磁石合金の粉末であることを特徴とする高耐熱性磁石粉末が提供される。

【0017】さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、磁石粉末(A)は、平均粒径5μm以下である高耐熱性磁石粉末が提供される。

【0018】一方、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、平均粒径20μmを超える希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に、銅化合物を含む有機溶媒を加え、該粉末が平均粒径3μm以下になるまで粉碎しながら、その表面に銅被膜(B1)を形成させた後、引き続いて、この銅被覆された磁石粉末を含む溶液に、リン酸系化合物を添加し、攪拌ろ過、乾燥して、さらに無機リン酸塩被膜(B2)を形成させることを特徴とする高耐熱性磁石合金粉末の製造方法が提供される。

【0019】また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、上記銅化合物は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に対して、0.01～0.8mol/kg(粉末重量当たり)の割合で添加されることを特徴とする高耐熱性磁石粉末の製造方法が提供される。

【0020】また、本発明の第6の発明によれば、第4の発明において、上記リン酸系化合物は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に対して、0.05～1mol/kg(粉末重量当たり)の割合で添加されることを特徴とする高耐熱性磁石粉末の製造方法が提供される。

【0021】さらに、本発明の第7の発明によれば、第4の発明において、上記有機溶媒は、極性溶媒との混合物として用いられることを特徴とする高耐熱性磁石合金粉末の製造方法が提供される。

【0022】一方、本発明の第8の発明によれば、第1～3のいずれかの高耐熱性磁石粉末に、少なくとも樹脂バインダーを加えた組成物を、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法又は圧延成形法から選ばれるいずれかの成形法により成形したボンド磁石が提供される。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高耐熱性磁石粉末、その製造方法及びそれを用いたボンド磁石について詳細に説明する。

【0024】1. 高耐熱性磁石粉末

本発明の高耐熱性磁石粉末は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金粉からなる磁石粉末(A)の表面上に、平均膜厚が1～10nmの銅被膜(B1)と、平均膜厚が5～100nmの無機リン酸塩被膜(B2)とを順次形成した高耐熱性磁石粉末である。

【0025】A 磁石粉末

磁石粉末は、希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末であれば、特に制限されない。希土類-遷移金属系磁石合金としては、例えば、希土類コバルト系、希土類-鉄-ほう素系、希土類-鉄-窒素系の各種磁石粉末等を使用でき、中でも希土類-鉄-窒素系の磁石粉末が好適

である。希土類元素としては、Sm、Nd、Pr、Y、La、Ce、またはGd等が挙げられ、単独若しくは混合物として使用できる。これらの中では、特にSm又はNdを5~40at. %、Feを50~90at. %含有するものが好ましい。

【0026】希土類-遷移金属系磁石には、フェライト、アルニコなど通常、ボンド磁石の原料となる各種の磁石粉末を混合してもよく、異方性磁石粉末だけでなく、等方性磁石粉末も対象となるが、異方性磁場(HA)が、50kOe(4.0MA/m)以上の磁石粉末が好ましい。

【0027】また、ボンド磁石の原料とすることから、磁石粉末の平均粒径は、5μm以下、特に3μm以下であることが望ましい。平均粒径が5μmを超えると、成形性が悪化するので好ましくない。

【0028】B1 銅被膜

磁石粉末に銅被膜を形成するのは、磁石合金粉末の構成成分である窒素が揮発するのを抑制するためであり、これを可能としたのは銅が窒素をほとんど固溶しないためである。

【0029】銅被覆を形成する銅化合物としては、銅イオンの供給源となり、有機溶媒に溶解銅イオンを生成する化合物であれば、特に制限されず、例えば、酢酸銅、硫酸銅、塩化銅、塩化銅アンモニウム、安息香酸銅、炭酸銅、エチルアセト酢酸銅、ギ酸銅、水酸化銅、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅、しゅう酸銅、酸化銅、りん化銅、塩化カリウム銅、ステアリン酸銅、硫化銅、フタロシアニン銅、または酒石酸銅などが用いられる。有機溶媒は、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、メタノール、ヘキサン等が使用できる。

【0030】銅化合物は、溶媒中で銅イオンとなり、磁石粉末の成分である希土類金属や遷移金属が溶媒へ溶け出すにともない置換反応によって、上記の磁石粉末の表面に、平均膜厚1~10nm以下の厚さに銅被膜を形成する。平均膜厚は1nm未満では窒素の揮発を抑制する効果がなく、逆に10nmを超えると、磁気特性が低下するので好ましくない。

【0031】B2 無機リン酸塩被膜

無機リン酸塩は、磁石粉末の成分である鉄などの遷移金属、あるいは銅被覆の成分である銅と、リン酸系化合物が反応して生ずる金属塩であって、樹脂バインダーとの結合力を高め、磁石粉末の耐候性を高める被膜成分となる。

【0032】無機リン酸塩としては、例えば、リン酸鉄、リン酸コバルト、リン酸銅又はこれらの複合金属塩などが挙げられる。主要な成分はリン酸鉄であって、無機リン酸塩全体の50~90重量%を占める。

【0033】銅被膜が形成された磁石粉末に、さらに無機リン酸塩被膜を設けるのは、該粉末の表面に形成した銅被膜が酸化されやすいため、それを無機リン酸塩で覆

って酸化を抑制するためである。

【0034】無機リン酸塩の原料となるリン酸系化合物としては、リン酸をはじめ、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、直鎖状のポリリン酸、環状のメタリン酸が使用できる。

【0035】また、リン酸アンモニウム、リン酸アンモニウムマグネシウムなど、更には磁石粉末表面でホバイト、フォスフォフェライト等を形成するリン酸亜鉛系、ショルツァイト、フォスフォフィライト、ホバイト等を形成するリン酸亜鉛カルシウム系、マンガンヒューリオライト、鉄ヒューリオライト等を形成するリン酸マンガン系、ストレンナイト、ヘマタイト等からなるリン酸鉄系などの被膜を形成する化合物も使用できる。これらリン酸系化合物は、単独でも複数種を組合せてもよく、通常、キレート剤、中和剤などと混合して処理剤とされる。

【0036】これらのうち、リン酸、リン酸亜鉛系、リン酸マンガン系、リン酸鉄系化合物が好ましい性能を発揮するが、その理由は、これらの金属元素が希土類系金属を成分とする磁石粉末の銅被膜表面に保護膜を形成しやすいためと考えられる。

【0037】無機リン酸塩被膜の平均膜厚は、5~100nmであり、特に5~80nmが好ましい。平均膜厚が5nm未満では、酸化抑制の効果がなく、一方、100nmを超えると、磁気特性が低下するので好ましくない。

【0038】このようにして得られた銅被膜、リン酸塩被膜の二層被膜を持つ希土類遷移金属系磁石合金粉末は、粉末表面を窒素の揮発保護層、酸化保護層の二層被膜で均一に被覆しているため、粉末としての耐熱性が良好であるばかりでなく、これを樹脂と混合してボンド磁石を作製すれば、極めて高い保磁力を示すのである。

【0039】2. 高耐熱性磁石粉末の製造方法

本発明の高耐熱性磁石粉末は、平均粒径20μmを超える希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に、銅化合物を含む有機溶媒を加え、該粉末が平均粒径3μm以下になるまで粉碎しながら、その表面に銅被膜(B1)を形成させた後、引き続いて、この銅被覆された磁石粉末を含む溶液に、リン酸系化合物を添加し、攪拌ろ過、乾燥して、さらに無機リン酸塩被膜(B2)を形成することによって製造される。

【0040】先ず、平均粒径20μmを超える希土類元素を含む遷移金属系磁石合金の粉末に、銅化合物を含む有機溶媒を加え、該粉末が平均粒径3μm以下になるまで粉碎しながら、その表面に銅被膜を形成する。

【0041】銅化合物は、銅イオンの供給源であり、有機溶媒に溶解銅イオンを生成するものであれば、特に制限されない。例えば、酢酸銅、硫酸銅、塩化銅、塩化銅アンモニウム、安息香酸銅、炭酸銅、エチルアセト酢酸銅、ギ酸銅、水酸化銅、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイ

ン酸銅、しゅう酸銅、酸化銅、りん化銅、塩化カリウム銅、ステアリン酸銅、硫化銅、フタロシアニン銅、または酒石酸銅などが用いられる。

【0042】有機溶媒としては、特に制限はなく、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、メタノール、ヘキサン等が用いられるが、銅イオンを生成しやすくするために、好ましくはN、N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド等の極性溶媒を混合することが望ましい。また、磁石合金粉末の溶解を促進するために、有機溶媒に水や酸を混合しても良い。極性溶媒との混合物が好ましいのは、磁石合金粉末の溶解を適度に調整できるためである。

【0043】銅化合物は、 $0.01 \sim 0.8 \text{ mol/kg}$ (粉末重量当たり) の濃度として磁石粉末に添加、使用される。濃度が 0.01 mol/kg 未満では、微粉末表面を被覆するのに十分な被膜が得られず、高温で保磁力が大幅に劣化するため好ましくなく、一方、 0.8 mol/kg を超えると被膜が厚くなり、非磁石部分の比率が増加し磁化が低下してしまうため好ましくない。

【0044】また、これらを添加する時期も、磁石粉末の粉碎中であれば、いつでも良く、粉碎前に溶媒に溶かしておき、粉碎途中に一度に添加する方法、粉碎中、徐々に添加する方法などが用いられる。これによって、粉碎中に溶けだした希土類元素、鉄など磁石を構成する元素と銅が置換反応することにより、銅が磁石粉末上に被覆される。この置換反応が完結し、十分な膜厚の銅被膜を形成するには、銅化合物の種類などにもよるが、 $10 \sim 180$ 分間、好ましくは $60 \sim 150$ 分の攪拌(粉碎)、保持時間が必要である。

【0045】次に、銅によって被膜された磁石粉末を含む溶液に、リン酸系化合物を添加し、攪拌ろ過、乾燥する。これによって、 $0.05 \sim 1 \text{ mol/kg}$ (粉末重量当たり) のリン酸系化合物による無機リン酸塩被膜が銅被膜の上に形成される。

【0046】リン酸系化合物としては、リン酸の他、亜鉛などとの金属塩であってもよい。リン酸の濃度に特に制限はなく、無水リン酸、 $50 \sim 99\%$ リン酸水溶液(例えば、 85% リン酸水溶液、 75% リン酸水溶液)などが用いられる。

【0047】リン酸系化合物は、その種類などにもよるが、磁石粉末に対し、その重量当たり $0.05 \sim 1 \text{ mol/kg}$ を添加する。 0.05 mol/kg 未満であると、微粉末表面を被覆するのに十分なリン酸塩被膜が得られず、高温での保磁力の劣化が大きくなり、一方、 1 mol/kg を超えると磁石粉末の密度が低下し、磁気特性、機械的強度が低下するので好ましくない。

【0048】また、添加の時期も特に制限はないが、粉碎が十分進み、所定の膜厚の銅被膜が形成された後であれば、粉碎を終了する $5 \sim 20$ 分前に添加するのが好ましい。粉碎終了後に添加してもよい。

【0049】リン酸系化合物は、上記の湿式処理法で磁石粉末に被覆処理され、その後、加熱して乾燥させることで磁石粉末に定着される。すなわち、処理溶液と磁石粉末は、プラネタリーミキサーなどにより、十分に混合攪拌(例えば 40 rpm 、 20°C 、保持・攪拌時間 20 分間)し、最後に、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の真空オーブン中で $1 \sim 30$ 時間乾燥させる。

【0050】こうして、磁石合金粉末を銅化合物とともに粉碎後、リン酸を加えることにより、溶液中に溶け出した希土類元素、鉄など磁石を構成する元素イオンがリン酸塩となり銅被膜上に沈殿して、良好なリン酸塩被膜を形成する。

【0051】希土類-鉄-窒素系の合金粉末に、銅被膜と無機リン酸塩被膜を形成することで、樹脂バインダー中に 90 重量%以上もの割合で高充填化でき、特に耐熱性、耐錆特性に優れたボンド磁石が期待される。

【0052】本発明の銅被膜、無機リン酸塩被膜を形成した高耐熱性磁石粉末には、必要に応じて、さらにシラン系、アルミネート系、チタネート系など各種のカップリング剤やアビエチン酸系化合物などから選択された 1 種以上を被覆してもよい。

【0053】3. ボンド磁石

本発明のボンド磁石は、上記の二層で被覆した高耐熱性磁石粉末に、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を樹脂バインダーとして配合することで容易に製造できる。

【0054】樹脂バインダーは、磁石粉末の結合材として働く成分であり、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいは、エポキシ樹脂、ビス・マレイミドトリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、硬化反応型シリコーンゴムなどの熱硬化性樹脂が使用できる。

【0055】熱硬化性樹脂であれば、その取扱性、ポットライフの面から 2 液型が有利であり、 2 液を混合後は、常温から 200°C までの温度で硬化しうるものが好ましい。その反応機構は、一般的な付加重合型でも縮重合型であってもよい。また、必要に応じて過酸化物等の架橋反応型モノマーやオリゴマーを添加しても差し支えない。

【0056】これらは、反応可能な状態にあれば、重合度や分子量に制約されないが、硬化剤や他の添加剤等との最終混合状態で、ASTM100型レオメーターで測定した 150°C における動的粘度が $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $400 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、特に好ましくは、 $100 \sim 300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。動的粘度が $500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、成形時に著しい混練トルクの上昇、流動性の低下を招き、成形困難になるので好ましくない。一方、動的粘度が小さくなりすぎると、磁石粉末と樹脂バインダーが成形時に分離しやすくなるため、 $0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが望ましい。

【0057】形状は、液状、パウダー、ビーズ、ベレッ

ト等、特に限定されないが、磁石粉末との均一混合性及成形性の観点から、常温で液状であることが望ましい。また、これら樹脂には、異なる分子量、性状の樹脂を2種以上組合わせることができ、混合後の動的粘度を前記範囲として使用できる。

【0058】樹脂バインダーは、磁石粉末100重量部に対して、3～50重量部の割合で添加される。添加量は7～30重量部、さらには、10～20重量部がより好ましい。3重量部未満では、著しい混練トルクの上昇、流動性の低下を招いて、成形困難になり、一方、50重量部を超えると、所望の磁気特性が得られないので好ましくない。

【0059】本発明における樹脂バインダーには、熱硬化性樹脂の場合、その硬化剤、硬化触媒（反応促進剤や反応開始剤等）、反応性希釈剤、未反応性希釈剤、各種変性剤、増粘剤、滑剤、離型剤、紫外線吸収剤、難燃剤や種々の熱安定剤等を添加できる。

【0060】硬化剤としては、一般に有機過酸化物が用いられ、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類； α -ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；ジ- α -ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類；アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；クミルペロキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル類やアセチルシクロヘキシルスルフォニルペロキシド、 α -ブチルペロキシアリルカーボネート等が挙げられる。

【0061】有機過酸化物は、炭化水素溶液類、フタル酸エステル類に希釈し、若しくは固形粉末に吸収させて使用してもよい。半減期が10時間となる分解温度が120℃以下である過酸化物、特に、この分解温度が40～100℃の過酸化物が好ましい。有機過酸化物は、希釈率や活性酸素量にもよるが、不飽和ポリエステル樹脂であれば、0.01～5重量%添加すればよい。

【0062】反応性希釈剤としては、スチレン、脂肪酸ジグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。未反応性希釈剤としては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールなどが挙げられる。変性剤としては、液状ポリサルファイドポリマー、フェノール変性芳香族重合体などが挙げられる。増粘剤としては、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛などが挙げられる。

【0063】滑剤としては、例えばパラフィンワックス等のワックス類；ステアリン酸などの脂肪酸類；ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸塩（金属石鹸類）；ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；ステアリン酸ブチル

等の脂肪酸エステル；エチレングリコール等のアルコール類；ポリエチレングリコールや、それら変性物からなるポリエーテル類；ジメチルポリシロキサン等のポリシロキサン類；弗素系オイルなど弗素化合物、窒化珪素などの無機化合物粉体が挙げられる。

【0064】離型剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸金属塩とステアリン酸亜鉛との混合系などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート等のベンゾフェノン系；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系；蔞酸アニリド誘導体などが挙げられる。

【0065】難燃剤としては、三酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、有機臭素化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。熱安定剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系熱安定剤などが挙げられる。

【0066】混合方法は、特に限定されず、例えばリボンブレンダー、タンブラー、ナウターミキサー、ベンシエルミキサー、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の混合機、或いはバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、ニーダールーダー、単軸押出機、二軸押出機等の混練機が使用できる。

【0067】上記の磁石粉末、樹脂バインダー、添加剤との組成物は、射出成形、圧縮成形法、押出成形法、圧延成形法、或いはトランスファー成形法などによって成形され、磁気特性、形状自由度のみならず、耐錆特性、機械的強度、柔軟性、耐熱性などに優れたボンド磁石を容易に製造できる。

【0068】熱硬化性樹脂は、混合時の剪断発熱等によって硬化が進まないよう、剪断力が弱く、かつ冷却機能を有する混合機を使用することが好ましい。混合により組成物が塊状化するので、これを射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、圧延成形法、或いはトランスファー成形法等により成形する。

【0069】本発明では、特に射出成形法が好ましく、この場合、最高履歴温度が300℃以下、好ましくは150℃以下となる条件で成形する。最高履歴温度が300℃を超えると、磁気特性が低下するという問題が生じるので好ましくない。

【0070】磁石粉末として希土類-鉄-窒素系の合金粉末を用い、これに先ず銅被膜を形成し、次いで無機リン酸塩被膜を形成すれば、磁石粉末を樹脂バインダー中に90重量%以上もの高い割合で充填でき、特に優れた耐熱性と磁気特性を有するボンド磁石が得られる。

【0071】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定さ

れるものではない。

【0072】実験で得られた磁石合金粉末の特性、性能は次に示す方法により測定し、評価した。

・膜厚

試料を、ArスパッタしながらXPSにてP、Oスペクトルをモニターした。被膜のPおよびCuのプロファイルから、最大強度の50%に低下する位置を被膜と下地の界面位置とし、表面から界面位置までのスパッタリング時間L(sec)を読み取った。このLに標準試料であるSiO₂におけるスパッタリング速度1nm/minを乗じてSiO₂換算膜厚とした。

【0073】・耐熱性

被覆処理した磁石粉末を、1Torr以下の真空中で230℃に1時間保持し、粉末保磁力を測定して耐熱性を評価した。

【0074】・磁気特性評価

チオフィー型自記磁束計により、試料の磁気特性（保磁力、飽和磁化）を常温で測定した。

*【0075】（実施例1）実質的にSm₂Fe₁₇N₃の磁石合金粉〔平均粒径30μm、住友金属鉱山（株）製、異方性磁場：210kOe（16.8MA/m）、粒径100μm以下の粒径を99%含有〕を還元拡散法により作製し、これを用いて試料を作製した。容器内部を窒素で置換したアトライタ（三井鉱山社製）を用い、この磁石合金粉末1kgを、酢酸銅0.30molと10%N-Nジメチルホルムアミドを含むイソプロピルアルコール中で2時間粉砕し、平均粒径3μmの磁石合金粉を作製した。アトライタの回転数は200rpmとした。粉砕終了後、85%リン酸水溶液（0.16mol）を加えて50rpmで10分間攪拌し、このスラリーをろ過し、得られたケーキを真空中150℃、2時間乾燥した。得られた磁石粉末の被膜厚さ、飽和磁化、初期保磁力などを測定し、表1に結果を示した。

【0076】

【表1】

No.	酢酸銅添加量 (対磁石粗粉、mol/kg)	リン酸添加量 (対磁石粗粉、mol/kg)	銅被膜厚さ (nm)	リン酸塩被膜厚さ (nm)	飽和磁化 (kG)	初期保磁力 (kOe)	耐熱試験後保磁力 (kOe)
実施例1	0.30	0.18	5	6	13.8	11.5	11.3
実施例2	0.05	0.30	2	10	13.5	11.2	10.9
実施例3	0.75	0.08	8	5	13.2	11.3	11.1
実施例4	0.30	0.80	5	70	12.9	11.0	10.9
実施例5	0.30	0.07	5	5	13.8	11.5	11.0
比較例1	0.30	0	5	0	13.7	11.0	7.5
比較例2	0	0.30	0	10	13.6	11.5	9.0
比較例3	1.0	0.30	15	10	11.8	11.0	10.5
比較例4	0.30	1.3	5	120	9.1	10.9	10.5
比較例5	0.30(粉砕後)	0.30(粉砕中)	5(表面層)	10(内部層)	13.2	10.8	9.3

【0077】（実施例2～5）酢酸銅とリン酸の添加量を変えた以外は、上記の実施例1と同様にして、磁石粉末を被覆処理し、得られた磁石粉末の被膜厚さ、飽和磁化、初期保磁力などを測定し、表1に結果を示した。上記の実施例は、いずれも得られた磁石粉末の飽和磁化が12kG（1.2T）以上であり、耐熱試験前後の保磁力変化が少なく、耐熱試験後でも10kOe（79.6kA/m）以上の保磁力を示している。

【0078】また、これらの粉末を用いてボンド磁石を作製したが、その保磁力も粉末とほぼ同等の保磁力を示し、耐熱性が大きく改善されていた。

【0079】（比較例1～4）酢酸銅とリン酸の添加量を変えた以外は、上記の実施例と同様にして、磁石粉末を被覆処理し、得られた磁石粉末の被膜厚さ、飽和磁化、初期保磁力などを測定し、表1に結果を示した。比較例1、2は銅イオン、リン酸の一方だけを添加したものであるが、耐熱試験後の保磁力は7.5～9kOe（597～716.4kA/m）と低い値を示した。比較例3、4は被膜が厚くなり飽和磁化が低くなった。

【0080】（比較例5）磁石粉末を粉砕中に、まず、リン酸を添加して被覆処理し、次に酢酸銅を添加し、上

記の実施例と同様にして、磁石粉末を被覆処理し、得られた磁石粉末の被膜厚さ、飽和磁化、初期保磁力などを測定し、表1に結果を示した。リン酸と銅イオンの添加を実施例とは逆にしたために、耐熱試験後の保磁力は9.3kOe（740.3kA/m）と低くなった。

【0081】これら実施例の結果から、磁石合金を粉砕する際、溶媒中に銅化合物を所定量含有させ、その後リン酸系化合物を添加することで、磁石合金粉末上に銅被膜と無機リン酸塩被膜の二層の被膜を付与させたので、磁石粉末の耐熱性が大きく改善したことが分かる。一方、比較例の結果からは、銅化合物或いはリン酸系化合物を添加しないか、それらの濃度が所定の範囲から外れると、磁石合金粉末上に銅被膜、無機リン酸塩被膜のいずれかが存在しないか、二層の被膜が所定の膜厚にならないので、磁石粉末の耐熱性が改善されないことが分かる。また、リン酸と銅イオンの添加を逆にしても、磁石粉末の耐熱性が改善されないことが分かる。

【0082】

【発明の効果】以上のとおり、本発明の高耐熱性磁石合金粉末によれば、平均膜厚が特定な銅被膜と、その上に平均膜厚が特定な無機リン酸塩被膜の二層の被膜で被覆

されているので、高温中に保持した場合に保磁力の劣化が少なく、耐錆特性、機械強度、柔軟性、耐熱性等が改良されたボンド磁石を提供できる。このボンド磁石は、

一般家電製品から、通信・音響機器、医療機器、一般産業機器に至る幅広い分野で活用でき、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 F 41/02

H 0 1 F 41/02

G

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BB04 BC32 BD01
CA02 CA29 CA31 CA36 KA46
5E040 AA03 BB03 BC08 CA01 HB14
HB17 NN01 NN05 NN06 NN12
NN18
5E062 CC05 CD05 CE02 CE03 CE04
CE05 CG03 CG07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.